

# Una aplicació del potencial de Helmholtz a l'estudi de l'equilibri termodinàmic entre un líquid i el seu vapor, en presència d'efectes superficials

Julio Pellicer\* Manuel Dolz † i Ma Jesús Hernández ‡

Departament de Termodinàmica. Facultat de Física. Universitat de València

## Introducció

Quan s'estudia l'equilibri termodinàmic entre una fase condensada (sòlida o líquida) i el seu vapor, generalment es prescindeix dels efectes superficials en la interfície. Com que, normalment, la relació superfície/volum és petita, l'aproximació realitzada estaria ben justificada. Tanmateix, quan l'esmentada relació és gran, negligir els efectes superficials pot conduir a errors substancials en els resultats. Per evitar-ho, es fa ús del fet que els límits reals de la interfície no estan ben definits, la qual cosa permet la realització de diferents aproximacions per al seu estudi (Guggenheim, E.A., 1967). La més simple de totes es basa en una propietat de les forces intermoleculars, el seu curt abast (de l'ordre de  $10 \text{ \AA}$  per a molècules senzilles), i es considera que la interfície està ben representada per una superfície geomètrica de volum zero (superfície de Gibbs).

Un altre problema que es planteja en l'estudi dels fenòmens superficials és el de l'elecció de la funció termodinàmica més apropiada a aquest efecte. Vist que les variables independents que caracteritzen aquests sistemes són la temperatura (que suposarem sempre constant), els volums de les fases i l'àrea de la interfície, la dita elecció ha de recaure en l'energia lliure de Helmholtz,  $F$ , (Pippard, A.B., 1964) i la condició d'equilibri ha de ser de mínim per a  $F$ . Tanmateix, és habitual en la bibliografia exigir la condició de mínim per a la funció de Gibbs,  $G$ . Aço es degut al fet que, segons determinats autors (Adamson, A.W., 1982), no hi ha cap diferència entre  $F$  i  $G$  per a aquest tipus de sistemes, malgrat que la teoria del treball generalitzat (Bazarov, I.P., 1964) estableix que la funció de Gibbs de la interfície s'hauria de definir com  $G = F - gA$ , sent-hi

A l'àrea de la interfície i  $g$  la tensió superficial. Menys freqüent és trobar en la bibliografia la condició de màxim per a l'entropia (Sychev, V.V. 1981). Però és més sorprenent encara que, en textos clàssics de termodinàmica, (Sears F.W. i Salinger, G.L., 1975), la deducció de la condició d'equilibri mecànic (equació de Young-Laplace) tinga lloc utilitzant arguments més aviat mecànics que no termodinàmics, que són els concernents als fenòmens superficials.

Aquest treball té per objecte estudiar l'equilibri termodinàmic entre un líquid i el seu vapor, separats per una superfície geomètrica de volum zero. Concretament, analitzarem el cas d'un sistema isoterm, tancat, constituït per una gota esfèrica submergida en el seu vapor, i deduirem en primer lloc la condició d'equilibri mecànic (equació de Young-Laplace) i després la condició d'equilibri termodinàmic, fent servir sempre mètodes termodinàmics, en particular la condició de mínim del potencial de Helmholtz. Finalment, com un exemple senzill d'aplicació de la condició d'equilibri termodinàmic, deduirem l'expressió que ens dóna la influència de la tensió superficial sobre la pressió de vapor (equació de Kelvin).

## Equació de Young-Laplace

Considerem un sistema tancat constituït per una gota líquida esfèrica (fase 1) submergida en el seu vapor (fase 2) a la temperatura  $T$ . Suposarem que totes dues fases es troben en equilibri químic individual i que el volum total del sistema,  $V$ , roman constant. Atès que  $T$  i  $V$  es mantenen constants i aquestes dues magnituds són les variables naturals del potencial de Helmholtz, és convenient de treballar en la representació termodinàmica corresponent a aquest potencial (Pippard, A.B., 1964).

L'energia lliure de Helmholtz del sistema total s'expressa en la forma

$$F = F_1 + F_2 + F_\sigma \quad (1)$$

on  $F_\sigma$  és l'aportació de la interfície. Com que la variació de  $F$  és igual al treball de l'expansió reversible

\*Julio Pellicer (València, 1943) és doctor en ciències físiques (1972) i actualment és catedràtic de física aplicada a la Universitat de València

†Manuel Dolz (València, 1945) és doctor en ciències físiques (1977) i és professor titular de física aplicada a la Universitat de València

‡Ma Jesús Hernández (Salamanca, 1968) és llicenciada en ciències físiques (1991) i actualment és professora ajudant de física aplicada a la Universitat de València



i isoterma de les fases 1 i 2 i de la interfície, resulta

$$dF = dF_1 + dF_2 + dF_\sigma = -\delta W_1 - \delta W_2 - \delta W_\sigma = -p_1 dV_1 - p_2 dV_2 + \gamma dA \quad (2)$$

ja que  $\delta W_\sigma = -\gamma dA$  (Bazarov, I.P. 1964). Evidentment, l'equació (2) permet interpretar la tensió superficial com l'energia lliure de la interfície per unitat d'àrea, és a dir,

$$\gamma = \left( \frac{\partial F_\sigma}{\partial A} \right)_T \quad (3)$$

Tenint en compte que el volum total del sistema roman constant, qualsevol canvi en  $V_1$  està acompanyat per un canvi oposat en  $V_2$ , és a dir,  $dV_2 = -dV_1$ . En conseqüència, (2) s'expressa

$$dF = -(p_1 - p_2)dV_1 + \gamma dA \quad (4)$$

Exigint que  $dF = 0$ , la condició d'equilibri mecànic del sistema és

$$p_1 - p_2 = \gamma \frac{dA}{dV_1} \quad (5)$$

la qual, per al cas d'una gota esfèrica, es redueix a la coneguda equació de Young-Laplace

$$p_1 - p_2 = \frac{2\gamma}{r} \quad (6)$$

sent-hi  $r$  el radi de la gota.

### Condició d'equilibri termodinàmic

Considerem de nou el sistema de l'apartat anterior, però ara suposem que les fases es troben en equilibri químic mutu, de manera que els nombres de mols de cada fase,  $n_1$  i  $n_2$ , verifiquen la condició

$$dn_1 + dn_2 = 0 \quad (7)$$

Com que el volum total del sistema es continua mantenint constant, es tindrà que

$$n_1 dv_1 + n_2 dv_2 + v_1 dn_1 + v_2 dn_2 = 0 \quad (8)$$

sent-hi  $v_1$  i  $v_2$  els volums molars de les dues fases. Finalment, de l'equació (1) es dedueix que

$$dF = n_1 df_1 + n_2 df_2 + f_1 dn_1 + f_2 dn_2 + \gamma dA \quad (9)$$

on  $f_1$  i  $f_2$  són les energies lliures de Helmholtz per mol de cada fase. Combinant adequadament les equacions (7-9) s'obté

$$dF = [(f_1 + p_1 v_1) - (f_2 + p_2 v_2)] dn_1 + (p_2 - p_1) d(n_1 v_1) + \gamma dA \quad (10)$$

on s'ha tingut en compte que, a temperatura constant,

$$df_1 = -p_1 dv_1 \quad df_2 = -p_2 dv_2 \quad (11)$$

Ara bé, en virtut de l'equació de Young-Laplace, la suma dels dos darrers termes de l'equació (ref10) és nul·la. D'aquesta manera

$$dF = [(f_1 + p_1 v_1) - (f_2 + p_2 v_2)] dn_1 \quad (12)$$

o també

$$dF = [g_1(T, p_1) - g_2(T, p_2)] dn_1 \quad (13)$$

on  $g_1(T, p_1)$  i  $g_2(T, p_2)$  són les funcions molars de Gibbs d'ambdues fases avaluades a les pressions  $p_1$  i  $p_2$  de cada fase. Exigint que  $dF = 0$ , de l'equació (13) es dedueix la condició d'equilibri termodinàmic entre les dues fases

$$g_1(T, p_1) = g_2(T, p_2) \quad (14)$$

### Equació de Kelvin

Una aplicació senzilla i immediata de la condició d'equilibri (14) la constitueix la determinació de la influència de la tensió superficial sobre la pressió de vapor. En efecte, diferenciant la dita equació a temperatura constant, resulta

$$v_1(T, p_1) dp_1 = v_2(T, p_2) dp_2 \quad (15)$$

sent-hi  $v_1$  i  $v_2$  els volums molars de les fases líquida i de vapor a la temperatura i pressió que s'hi especifiquen. Tenint en compte (6), l'expressió anterior s'escriu

$$v_1(T, p_1) \left( dp_2 - \frac{2\gamma}{r^2} dr \right) = v_2(T, p_2) dp_2 \quad (16)$$

Si acceptem que el líquid és incompressible,  $v_1(T, p_1) \approx v_1(T, p_2)$ , amb la qual cosa (16) es redueix a

$$(v_2 - v_1) dp_2 = -v_1 \frac{2\gamma}{r^2} dr \quad (17)$$

Finalment, suposant que  $v_2 \gg v_1$  i que la fase gasosa es comporta idealment, es dedueix per integració que

$$p_2 = p_2^0 \exp \left( \frac{2\sigma v_1}{RT r} \right) \quad (18)$$

on  $p_2^0$  és la pressió de vapor corresponent a una superfície plana del mateix líquid. L'equació (18) és la coneguda equació de Kelvin, la qual posa de manifest que la influència de la tensió superficial sobre la pressió de vapor només és important quan la superfície del líquid posseeix un petit radi de curvatura.

### Conclusió

En els llibres bàsics sobre termodinàmica no es freqüent trobar estudis complets en els quals l'obtenció de les condicions d'equilibri d'un sistema es realitzi utilitzant la representació del potencial de Helmholtz. Tanmateix, la determinació de les condicions d'equilibri mecànic



(equació de Young-Laplace) i termodinàmic d'un sistema constituït per dues fases d'un cos pur, en presència d'efectes superficials, constitueix un cas en el qual la

utilització de l'esmentat potencial no solament resulta didàctica, sinó també termodinàmicament apropiada.

## Referències

- Guggenheim, E.A., *Thermodynamics*, (North Holland, Amsterdam, 1967), 5a ed.  
Pippard, A.B., *The Elements of Classical Thermodynamics*, (Cambridge Univ. Press, Cambridge, 1964), cap. 6.  
Adamson, A.W., *Physical Chemistry of Surfaces*, (Wiley-Interscience, New York, 1982), cap. 10.  
Bazarov, I.P., *Thermodynamics*, (Pergamon Press, Oxford, 1964), Cap. 7.  
Sychev, V.V., *Complex Thermodynamic Systems*, (Mir Pub., Moscow, 1981), cap. 6.  
Sears, F.W. i Salinger, G.L., *Thermodynamics, Kinetic Theory and Statistical Mechanics*, (Addison-Wesley, Reading, 1975), 3a ed. cap. 8.

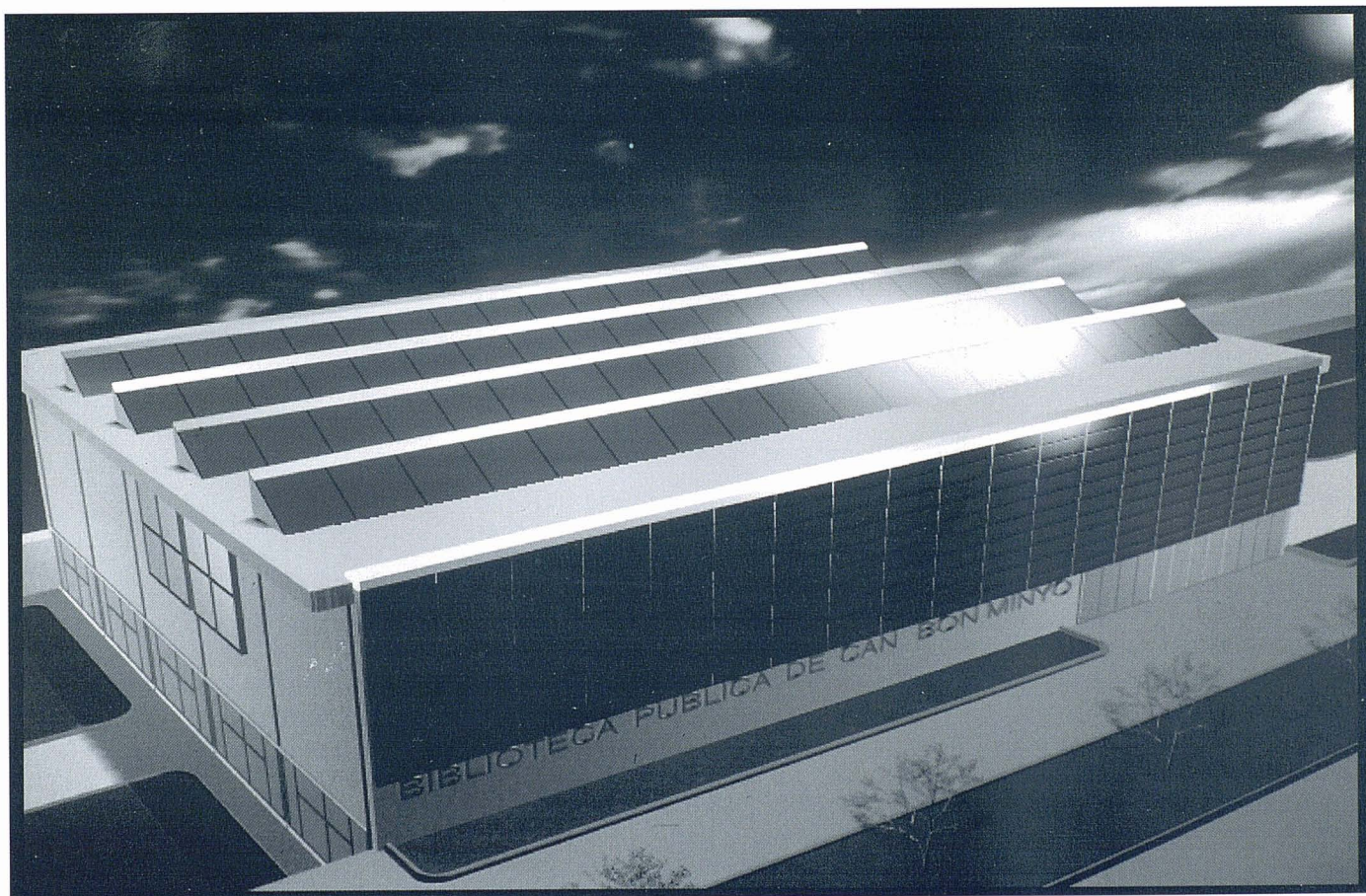


Figura 1: Projecte arquitectònic de la Biblioteca Municipal de Mataró